

Київський національний університет ім. Т. Шевченка

ФІЗИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

РОЗЩЕПЛЕННЯ СПЕКТРАЛЬНИХ ЛІНІЙ У ЗОВНІШНЬОМУ МАГНІТНОМУ ПОЛІ (ЕФЕКТ ЗЕЄМАНА)

Автор:

Холоімов Валерій

10 декабря 2021 г.

529	—
5778.5	—
5745.4	—
5714	—
5681.4	—
5652.1	—
5624.1	—
5618.8	5996.6
5589.4	5570.4
5561.2	5544.7
5533.5	5520.6
5507.4	5496.7
5481.7	5461
5456	5428
5387.7	—
5366.2	—
5335.0	—
5324.7	—
5305.7	—
5287.5	—
5269.7	—
5252.3	—
5226.1	—
5219.6	—
5205.0	—
5190.5	—
5177.3	—
5164.0	—

1 Теоретичні відомості

У молекул існує три види рухів: електронний, обертальний і коливальний. Внаслідок цього спектри молекул значно складніші, ніж спектри атомів. У видимій і ультрафіолетовій області замість лінійчастих спектрів з'являються смугасті спектри, що складаються з окремих більш-менш широких смуг, а самі смуги складаються з окремих ліній. Це електронні спектри, пов'язані з одночасною зміною як коливального і обертального так і електронного стану молекули.

У квантовій механіці для знаходження повної енергії молекули необхідно визначити значення E стаціонарного рівняння Шредінгера:

$$H(\bar{r}\bar{R})\Psi(\bar{r}\bar{R}) = E\Psi(\bar{r}\bar{R})$$

$H(\bar{r}\bar{R})$ - оператор повної енергії молекули, що залежить від сукупності координат електронів, так і від сукупності координат ядер.

У деяких випадках, вводячи спеціальні координати вдається розділити змінні рівняння Шредінгера, а це створює передумову для класифікації рівнів енергії.

Розкладаючи оператор енергії молекули за степенями малого параметру $\frac{m}{M}$, m - середня маса електрона, M - середня маса ядра, можна показати, що енергія молекули наближено дорівнює:

$$E = E_0 + \sqrt{\frac{m}{M}}E_1 + \frac{m}{M}E_2 + \dots$$

E_0 - електронна енергія при нерухомих ядрах, E_1 - коливальна енергія, E_2 - обертальна енергія і деяка частина коливальної енергії.

Якщо виразити енергію в еВ, то електронна енергія має порядок величини кількох еВ, коливальна енергія - десятих і сотих часток еВ, а обертальна енергія - тисячних і десятитисячних еВ.

Ця відміність проявляється в тому, що електронні, коливальні та обертальні спектри істотно різняться за діапазоном довжин хвиль та частот.

Запишемо рівняння Шредінгера, розділивши змінні електронного руху і коливального руху ядер:

$$[T_e(r) + T_k(R) + U(r, R)]\Psi(\bar{r}\bar{R}) = E\Psi(\bar{r}\bar{R})$$

T_e , T_k - оператори кінетичної енергії руху електронів і коливань ядер відповідно. U - потенціальна енергія кулонівської взаємодії усіх електронів і ядер.

Для розв'язку заданого рівняння хорошим може служити адіабатичне наближення, яке враховує, що рух електронів відносно ядер на один-два порядки швидкіший від коливань ядер. Для застосування адіабатичного наближення розв'язок доцільно шукати у вигляді:

$$\Psi(\bar{r}\bar{R}) = \Psi_e(\bar{r}\bar{R})\Psi_k(\bar{R})$$

Для розділення змінних припустимо, що оператор $T_k(R)$ слабо діє на функцію $\Psi_e(r, R)$ і цією дією можна знехтувати. провеши математичні операції можна отримати:

$$[T_e + U]\Psi_e = E_e\Psi_e$$

$$[T_k + E_e]\Psi_k = E\Psi_k$$

Перше рівняння описує рух електронів при закріплений відстані між ядрами.

Друге рівняння визначає коливання ядер одне відносно одного. З системи рівнянь видно, що воасні значення першого рівнянн відіграють роль потенційної енергії при коливаннях ядер.

Таким чином, сили, що діють між ядрами визначаються властивостями електронної оболонки молекул.

2 Практична частина

Отримані значення

Нульова серія		
5778,5	1730552,9	10454,8
5743,8	1741007,7	9079,8
5714	1750087,5	10166
5681	1760253,5	9846
5649,4	1770099,5	9639,9
5618,8	1779739,4	9361,4
5589,4	1789100,8	9072,3
5561,2	1798173,1	9001,4
5533,5	1807174,5	8564,3
5507,4	1815738,8	8512,8
5481,7	1824251,6	8458,6
5456,4	1832710,2	7961,3
5432,8	1840671,5	7723,2
5410,1	1848394,7	7684,9
5387,7	1856079,6	7436,5
5366,2	1863516,1	7391,3
5345	1870907,4	7132,7
5324,7	1878040,1	6725,3
5305,7	1884765,4	6487,6
5287,5	1891253	6388,2
5269,7	1897641,2	6286,6
5252,3	1903927,8	5890,6
5236,1	1909818,4	6037,2
5219,6	1915855,6	5374
5205	1921229,6	5367,1
5190,5	1926596,7	4912
5177,3	1931508,7	4974,6
5164	1936483,3	

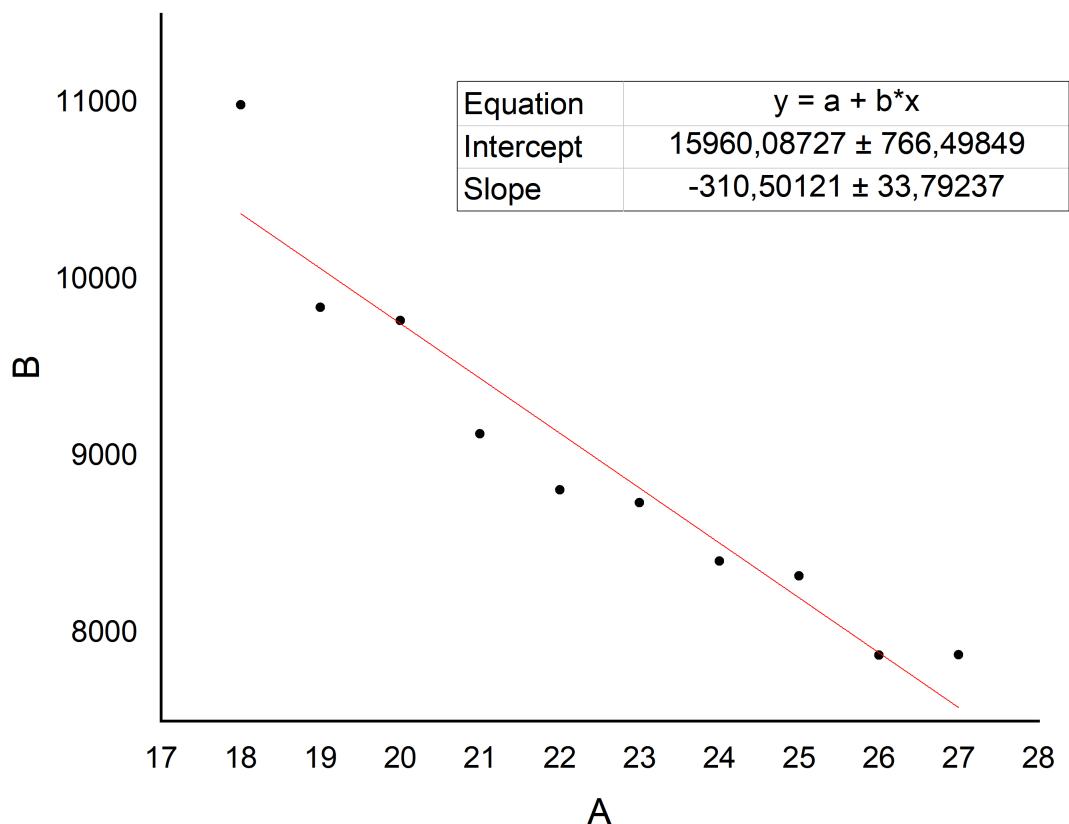
Рис. 1: Значення хвильових чисел для нульової серії Деландра

18	5781,9	1729535,3	10987,6
19	5745,4	1740522,9	9840,3
20	5713,1	1750363,2	9766,3
21	5681,4	1760129,5	9124,4
22	5652,1	1769253,9	8808,4
23	5624,1	1778062,3	8736,8
24	5596,6	1786799,1	8404,1
25	5570,4	1795203,2	8320,9
26	5544,7	1803524,1	7873,2
27	5520,6	1811397,3	7876,1
28	5496,7	1819273,4	

Рис. 2: Значення хвильових чисел для першої серії Деландра

18	5781,9	1729535,3	10987,6
19	5745,4	1740522,9	9840,3
20	5713,1	1750363,2	9766,3
21	5681,4	1760129,5	9124,4
22	5652,1	1769253,9	8808,4
23	5624,1	1778062,3	8736,8
24	5596,6	1786799,1	8404,1
25	5570,4	1795203,2	8320,9
26	5544,7	1803524,1	7873,2
27	5520,6	1811397,3	7876,1
28	5496,7	1819273,4	

Рис. 3: $\Delta\nu_1$ від ν'



$$tg(\alpha) = 310 \approx \overline{\Delta\nu_2} = 345m^{-1}$$

$$\nu' = -1 \rightarrow \Delta\nu' = \nu'_{kol}$$

$$\nu'_{kol} = 16270m^{-1}$$

Енергія дисоціації:

$$D_0 = \frac{ch\nu_{kol}^2}{2\Delta_2\nu} = 0.45eB$$

Шляхом екстраполяції кривої визначаємо координати точки для яких $\Delta\nu = 0$. Для заданої точки хвильове число $\nu \approx 51$ Частота хвилі $\overline{\nu_{gran}} = 20214\text{cm}^{-1}$

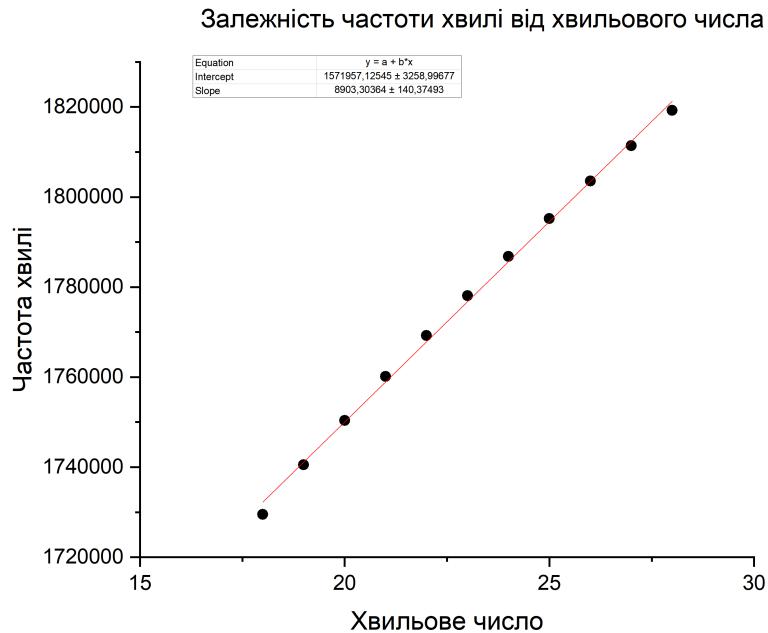


Рис. 4: Визначаємо частоту хвилі для заданого хвильового числа

Тоді за формулою:

$$D_0^* = hc(\nu_{gran} - \nu_{el}) = hc(2021400 - 1597970) = 0.47eB$$

Можемо побачити, що отримані нами результати збігаються:

$$D_{01} = 0.45eB$$

$$D_{02} = 0.47eB$$

3 Висновок

У роботі був досліджений спектр молекулярного йоду, шляхом дослідження різниці між хвильовими числами. Отримані значення:

$$\nu_{kol} = 16270\text{cm}^{-1}$$

$$\nu_{gran} = 20214\text{cm}^{-1}$$

$$D_{01} = 0.45eB$$

$$D_{02} = 0.47eB$$

4 контролльні запитання

4.1 Природа молекулярного зв'язку. Типи зв'язку. Пояснити природу іонного та ковалентного зв'язку. Що між ними спільного?

В окремих випадках хімічну взаємодію можна звести до електростатичних сил. В іонних сполуках валентні електрони атомів при взаємодії переходять від одного атому до іншого. При цьому атоми перетворюються в іони з різними електричними зарядами, взаємодія яких описується законом Кулона. Утворюється іонний зв'язок. При утворенні молекул з однакових атомів не спостерігається переход електронів від одного атома, тому немає іонного зв'язку. Для таких молекул характерним є інший тип зв'язку = ковалентний, у якому природу сил не можна пояснити законами електростатики.

4.2 Складові повної енергії молекули. Енергія електронних, коливальних та обертальних переходів. Порівняти порядки енергій відповідних переходів.

в молекулі існують одночасно три види рухів: електронний, коливальний і обертальний. Внаслідок цього спектри молекул значно складніші, ніж спектри атомів. У видимій і ультрафіолетовій областях замість лінійчастих спектрів з'являються смугасті спектри, що складаються з окремих більш-менш широких смуг, а самі смуги складаються з окремих ліній. Це так звані електронні спектри, пов'язані з одночасною зміною як коливального і обертального, так і електронного стану молекули. У близькій інфрачервоній області знаходяться коливальні спектри молекули, які також складаються з окремих смуг. У далекій інфрачервоній і мікрохвильовій областях розміщені лінійчасті обертальні спектри молекул. різні типи рівнів енергії: електронну, коливальну, обертальну, поступального руху, міжмолекулярної взаємодії, коливання молекул чи іонів у кристалічній гратці і т.д.

Якщо виразити енергію в електрон-вольтах, то електронна енергія має порядок величини кількох еВ, коливальна енергія - десятих і сотих часток еВ, а обертальна енергія - тисячних і десятитисячних еВ.

4.3 Вирази для обертальної енергії двоатомної молекули у випадку жорсткого та нежорсткого ротатора.

Для випадку жорсткого ротатору:

$$T_J = \frac{\omega^2}{2} (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2) == \frac{I\omega^2}{2}$$

Дана модель використовується для описання 2-атомних молекул, які знаходяться на фіксованій відстані один від одного. Або ж

$$E = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I}$$

Формула для нежорсткого ротатору

$$E = \frac{\hbar}{8\pi^2 I} j(j+1) + c j^2 (j+1)^2$$

Ця модель точніше описує поведінку молекул, оскільки на ядра під час руху впливатимуть центральні сили, що змінюються залежно від відстані між окремими ядрами, тим самим відбувається коливання атомів.

4.4 Спектр енергій гармонічного осцилятора. Коливальне квантове число, його фізичний зміст. Нульова енергія осцилятора

$$E = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$$

n - коливальне квантове число, фізичний зміст якого - кількість одиночних осциляторів, енергія кожного з яких $E_0 = \hbar\omega$

Можна побачити, що при n = 0, E ≠ 0. Це пов'язано з флуктаціями енергії, які не дають їй зацупитись.

4.5 Ангармонічний осцилятор. Потенціал Морзе. Енергетичний спектр такого осцилятора. Сталі ангармонічності.

Гамільтоніан для гармонічного осцилятора:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2$$

Гамільтоніан агармонічного осцилятора:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + \lambda x^3$$

Спектр такого осцилятора:

$$E = hc\widetilde{\nu_{kol}}(\nu + \frac{1}{2}) - hc\widetilde{\nu_{kol}}x(\nu + \frac{1}{2})^2 + hc\widetilde{\nu_{kol}}y(\nu + \frac{1}{2})^3$$

де $\nu = 0, 1, 2, 3, \dots$ - коливальне квантове число; x, y - сталі ангармонічності;

Формула для потенціалу Морзе:

$$U(r) = D_e(1 - e^{-a(e - e_e)})^2$$

Потенціал Морзе використовується для наближеного обчислення енергії двохатомної молекули.

4.6 Поздовжні та поперечні серії Деландра. Яка серія спостерігається в даній роботі? Нарисувати схему переходів для цієї серії.

Електронно-коливальний спектр молекули можна описати за допомогою формул:

$$\begin{aligned} \widetilde{\nu} = & \widetilde{\nu_{el}} + \widetilde{\nu_{kol}'}(\nu' + \frac{1}{2}) - \widetilde{\nu_{kol}'}x'(\nu' + \frac{1}{2})^2 - \widetilde{\nu_{kol}''}(\nu'' + \frac{1}{2}) \\ & + \widetilde{\nu_{kol}''}x''(\nu'' + \frac{1}{2})^2 \end{aligned}$$

Поперечні серії відповідають $\nu'' = const$ і визначають групу смуг, що збігаються до деякої границі, розташованій в області великих частот. Це серія виникає при переходах з певного рівня, що характеризує нижній електронний стан, на всі можливі коливальні рівні верхнього стану. **Поперечні лінії виникають у спектрах поглинання**

Повздовжні формули зумовлені переходами з певного коливального рівня верхнього електронного стану молекули на всі можливі коливальні рівні нижнього електронного стану. Ці серії характерні для спектрів випромінювання.

В роботі досліджувались поперечні лінії

- 4.7 Енергія дисоціації двоатомної молекули. Як її можна визначити експериментально? Для якого стану молекули енергія дисоціації більша, для основного чи для збудженого? Чому?**

Дисоціація - розклад молекули на простіші молекули, атоми або йони. Енергія дисоціації - енергія необхідна для того, щоб певна частинка продисоціювала на 2 частинки.

$$D_0^* hc(\nu_g - \tilde{\nu}_e)$$

$$D_0 \frac{hc\nu_k'^2}{4x'\tilde{\nu}'}$$

- 4.8 Правила відбору для чисто коливальних та електронно-коливальних переходів. Чи будуть спостерігатися чисто коливальні переходи в молекулах HCl, H₂, HD (D – дейтерій)? Чому?**

$$\Delta\Lambda = 0, \pm 1, \pm 2$$

$$\Delta S = 0$$

$$\sum^+ \longleftrightarrow \sum^+; \sum^- \longleftrightarrow \sum^-$$

Електронні переходи виникають не тільки в процесі поглинання чи випромінення світла, а й при зіткненнях з іншими молекулами, які мають велику кінетичну енергію. В такому випадку правила відбору не виконуються. Для коливальних молекул правило відбору вкантового числа набуває вигляду $\Delta\nu = \pm 1$. Випромінювання не буде відбуватись у випадку H_2 , оскільки з точки зору класичної електродинаміки, в цьому випадку у молекулі з однаковими атомами не відбувається зміна дипольного моменту.

- 4.9 У чому полягає відмінність спектра поглинання речовини від її спектра випромінювання? Які умови потрібно створити для спостереження таких спектрів?**

Поперечні серії відповідають $\nu'' = const$ і визначають групу смуг, що збігаються до деякої границі, розташованій в області великих частот. Це серія виникає при переходах з певного рівня, що характеризує нижній електронний стан, на всі можливі коливальні рівні верхнього стану. **Поперечні лінії виникають у спектрах поглинання**

Повздовжні формули зумовлені переходами з певного коливального рівня верхнього електронного стану молекули на всі можливі коливальні рівні нижнього електронного стану. Ці серії характерні для спектрів випромінювання.

В роботі досліджувались поперечні лінії